



02/11/37

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

BROECKER et al.

Serial No. 09/777,849

Filed: February 7, 2001

Art Unit: 1754

Examiner: Unknown

For: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CATALYST PACKING, REACTOR
CONTAINING CATALYST PACKING, AND THE USE THEREOF

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in
Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial
Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority pro-
vided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 100 05 663.6

Filed: February 9, 2000

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967
Attorney for Applicants

1101 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100
HBK/mks

RECEIVED
MAR 28 2001
10 1100 MAIL ROOM



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 05 663.6

Anmeldetag: 09. Februar 2000

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Herstellungsverfahren für eine Katalysator-
packung, Reaktor mit einer Katalysatorpackung
sowie deren Verwendung

IPC: B 01 J, C 07 B

RECEIVED
MAR 28 2001
TC 1700 MAIL ROOM

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BASF Aktiengesellschaft

09. Februar 2000
NAE19980638 IB/HKE/els

5

**Herstellungsverfahren für eine Katalysatorpackung, Reaktor mit einer
Katalysatorpackung sowie deren Verwendung**

10

Die Erfindung betrifft eine Katalysatorpackung, ein Herstellungsverfahren für eine Katalysatorpackung, einen Reaktor mit einer Katalysatorpackung sowie deren Verwendung.

15

Katalysatorpackungen sind zur Durchführung unterschiedlichster Fluidphasenreaktionen sowie auch für die Reinigung der Abgase von Brennkraftmaschinen und Industrieanlagen bekannt.

20

So beschreibt die DE-C-29 08 671 einen von Stömungskanälen durchzogenen Träger für Katalysatoren mit Querstromeffekt, aus aufeinander angeordneten Lagen eines Siebgewebes aus Stahl mit verbesserten Stützprofilen in der Trägermatrix.

25

Die DE-C-44 11 302 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Trägerkatalysators in Form eines beschichteten, gasdurchlässigen Formkörpers. Auch diese Katalysatorpackung weist Strömungskanäle in Richtung des Eduktflusses auf.

30

Die EP-B-433 223 beschreibt einen Katalysatorkörper mit einer Trägerstruktur aus aufeinander gestapelten Schichten aus Stahlblechen oder aus einem

Vollkeramikmaterial, wobei die Schichten in Hauptströmungsrichtung angeordnet sind und aufgrund wellen- oder zickzackförmiger Profilierung geradlinige, gegeneinander offene sowie sich kreuzende Strömungskanäle ausbilden. Auch diese Katalysatorkörper weisen somit Strömungskanäle in Richtung des Eduktflusses auf.

Die bekannten Katalysatorpackungen sind monolithische, strukturierte Packungen, die Strömungskanäle in Richtung des Eduktflusses aufweisen. Sollen Reaktionen in der Gasphase, insbesondere unter erhöhten Drücken, gefahren werden, führt dies bei den bekannten Katalysatorpackungen zur Ausbildung laminarer Strömungen und dadurch zu einem Schlupf an nicht umgesetzten Edukten.

Demgegenüber ist es Aufgabe der Erfindung, eine Katalysatorpackung zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Die Erfindung geht aus von einer Katalysatorpackung für einen Reaktor mit einer oder mehreren, den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lagen(n) aus mehreren übereinandergelegten Schichten eines konfektionierten Gewebes oder Gestrickes.

Die Lösung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten senkrecht zur Hauptströmungsrichtung im Reaktor angeordnet sind, und daß eine Lage aus mindestens 3 Segmenten gebildet ist.

Die Verfahrensaufgabe wird durch ein Herstellungsverfahren gelöst, wonach ein konfektioniertes Gewebe oder Gestrick in Form eines Bandes durch Übereinanderlegen mehrerer Schichten desselben zu einem Paket geformt wird und aus dem Paket Segmente abgeschnitten werden, die zu einer oder mehreren,

den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lage(n) zusammengesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren gewährleistet eine kostengünstige, insbesondere zeit- und materialsparende Herstellungsweise und führt zu einer
5 Katalysatorpackung, die keinerlei Vorzugsrichtung für den Eduktfluß aufweist und somit eine verbesserte Reaktionsführung, insbesondere bezüglich der Selektivität sowie der Katalysatorstandzeit, ermöglicht.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorpackung wird von
10 bekannten Katalysatorträgern in Form eines Gewebes oder eines Gestrickes ausgegangen. Als Trägermaterialien eignen sich insbesondere Metalle, beispielsweise Edelstähle, aber auch anorganische Materialien, wie Keramik, Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid, andere Asbestersatzstoffe, wie auch Kunststoffe, beispielsweise Polyamide, Polyester, Polyvinyle, Polyethylen,
15 Polypropylen oder Polytetrafluorethylen, oder auch Kohlenstoff.

Auf das Trägergestrick oder-Gewebe werden anschließend in bekannter Weise die Aktivkomponenten aufgebracht, beispielsweise nach der besonders geeigneten, in EP-A- 0 564 830 beschriebenen Methode. Danach werden Metallgewebe,
20 bevorzugt Edelstähle zunächst bei Temperaturen von 600 bis 1100° C, vorzugsweise von 800 bis 1000° C eine bis 20, vorzugsweise eine bis 10 Stunden an der Luft erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Durch diese entscheidende thermische Vorbehandlung wird diese Katalysatoraktivität wesentlich verbessert. Anschließend wird die Beschichtung mit Aktivkomponenten bei erhöhter
25 Temperatur durchgeführt. Hierzu wird der Katalysatorträger im Vakuum bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-8} mbar mittels einer Verdampfungseinrichtung, beispielsweise Elektronenstrahlverdampfung oder Sputtervorrichtung mit den Aktivkomponenten und Promotoren gleichzeitig oder nacheinander diskontinuierlich oder kontinuierlich beschichtet. Eine Temperung unter Inertgas
30 kann nachgeschaltet werden.

Die Aktivkomponenten und Promotoren werden je nach beabsichtigtem Einsatzzweck entsprechend ausgewählt. Für Hydrierreaktionen eignen sich insbesondere Elemente der 8. Gruppe des Periodensystems, wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt und Ir. Als Promotoren für Hydrierreaktionen können u.a. Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Bi oder Sb dienen.

Das Verfahren zur Aufbringung von Aktivkomponenten und Promotoren auf den Katalysatorträger ist jedoch nicht auf die Vakuumschichtung beschränkt. Es kann im Gegenteil grundsätzlich jedes Verfahren hierfür eingesetzt werden. Es ist beispielsweise möglich, die Aktivkomponenten durch Tränken mit Lösungen der entsprechenden Salze auf den Katalysatorträger aufzubringen. Auch eine Sol-Gel-Tränkung ist möglich. Anschließend wird getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

Das beschichtete Gewebe oder Gestrick liegt als Bandware vor, bevorzugt in der Breite von 50 bis 500 mm, insbesondere von 100 bis 300 mm.

Das Band wird konfektioniert, d.h. verformt, insbesondere mittels Zahnradwalzen gewellt oder gesickt.

Das Band aus konfektioniertem Gewebe oder Gestrick wird nunmehr in übereinanderliegenden Schichten angeordnet, wobei ein Paket gebildet wird, bevorzugt mit einer Dicke von 40 bis 400 mm, insbesondere von 100 bis 250 mm. Das Übereinanderlegen des Bandes erfolgt bevorzugt durch Falten des theoretisch endlosen Bandes mit der Folge, daß jeweils übereinanderliegende Schichten in einem Paket gegeneinander um 180° verdreht sind.

Die Länge des Paketes ist grundsätzlich nicht begrenzt, es empfiehlt sich jedoch, eine leicht handhabbare Länge zu wählen.

Aus dem Paket werden nunmehr Segmente abgeschnitten und zu einer oder mehreren, den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lage(n) zusammengesetzt. Dabei sind die übereinandergelegten Schichten des Bandes erfindungsgemäß senkrecht zur Hauptströmungsrichtung im Reaktor angeordnet
 5 und eine Lage ist aus mindestens 3 Segmenten gebildet.

Eine derartige Katalysatorpackung weist keinerlei Vorzugsrichtung für das Reaktionsfluid auf und verhindert oder reduziert zumindest weitgehend den Schlupf von nicht umgesetzten Edukten.

10

In besonders geeigneter Weise wird die Schnittführung zur Abtrennung der Segmente aus dem Paket wie folgt gelegt:

- a) ein erstes Segment mit der Länge gleich dem doppelten Reaktorradius zum
 15 mittigen Einlegen in den Reaktorquerschnitt wird durch rechtwinklige Schnittführung abgetrennt,
- b) ein weiteres Segmentpaar mit der Länge $2 \cdot l_1$, wobei

$$l_1 = \sqrt{r^2 - x^2},$$

20

r = Reaktorinnenradius und x = Bandbreite des Pakets,
 wird durch rechtwinklige Schnittführung abgetrennt und anschließend durch einen Schrägschnitt entlang der Tangenten an den Reaktorinnenkreis in einem Punkt T_1 , der von der Längsachse des ersten Segments um x
 25 beabstandet ist, in jeweils zwei Segmente geteilt, zum Einlegen beidseitig des ersten, mittigen Segments und

- c) gegebenenfalls werden weitere Segmentpaare entsprechend der Schnittführung zu b) mit einer Länge $2 \cdot l_i$, mit i = natürliche Zahl, $i \geq 2$ abgetrennt, wobei

30

- 6 -

$$l_i = \sqrt{r^2 - i \cdot x^2}$$

und wobei der Punkt T_i , in dem die Tangente an den Reaktorinnenkreis
gelegt wird, jeweils um i mal x von der Längsachse des ersten, mittigen
5 Segments beabstandet ist, und

- d) zur Ausfüllung der beiden Randspalte werden Segmente analog zu a), b)
und c) aus dem Paket abgetrennt, jedoch zum Einlegen in einem Winkel
von 90° verdreht zu den bereits eingelegten Segmenten.

- 10 Die erfindungsgemäße Schnittführung ist besonders kostengünstig, insbesondere
arbeitszeit- und materialsparend.

Da die Segmente etwas größer sind als der entsprechende Kreisbogen, sich aber
aufgrund der Flexibilität des Gewebes bzw. Gestrickes gut in den Reaktor
15 einfügen lassen, wird der Reaktorquerschnitt vollständig ausgefüllt und jeglicher
Schlupf an der Reaktorwand verhindert. Durch den guten, direkten Kontakt der
Katalysatorlage mit der Reaktorwand wird zusätzlich der Wärmeübergang
deutlich verbessert.

- 20 Die analoge Anwendung der Verfahrensschritte a), b) und c) zur Ausfüllung des
Randspaltes entsprechend Verfahrensschritt d) geht von einer ersten, größten
Länge $2 \cdot l_q$ aus, wonach entsprechend Verfahrensschritt a) ein erstes, mittig
einzulegendes Segment, nunmehr senkrecht zum ersten Segment entsprechend
Verfahrensschritt a) hergestellt wird. Zwecks Ausfüllung der beiden Randspalte
25 muß dieses Segment halbiert werden. Die Länge l_q errechnet sich aus der Formel

$$l_q = r - (i + \frac{1}{2}) \cdot x,$$

wobei r , i und x die vorhin angeführten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind im Reaktor ein oder mehrere, insbesondere miteinander und/oder der Reaktorinnenwand verbundene Roste zur Aufnahme der Lage(n) angeordnet. Auf einem Rost können eine oder mehrere, insbesondere 1 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Lage(n) angeordnet sein. Dabei gibt es keine Beschränkungen bezüglich der
5 Positionierung der Lagen im Reaktor und/oder zueinander. Die Lagen können insbesondere mit Abstand zueinander, der grundsätzlich nicht beschränkt ist, jedoch auch unter vollständiger Ausfüllung des Reaktors eingebracht werden.

Besonders bevorzugt werden die in Reaktorlängsrichtung übereinander
10 angeordneten Segmente zweier aufeinanderfolgender Lagen jeweils gegeneinander verdreht, insbesondere um einen Winkel von 45° verdreht, angeordnet. Dadurch wird der Ausbildung von Strömungskanälen in Richtung des Eduktflusses besonders gut entgegengewirkt.

15 Der erfindungsgemäße Reaktor mit Katalysatorpackung ist bevorzugt zylindrisch, es ist grundsätzlich jedoch auch möglich, Reaktoren mit nicht kreisförmigem Querschnitt, beispielsweise quaderförmige Reaktoren entsprechend mit Katalysatorpackungen zu bestücken.

20 Die erfindungsgemäßen Reaktoren eignen sich insbesondere zur Durchführung von katalytischen Reaktionen, bevorzugt von Hydrierungen, Selektivhydrierungen, Selektivoxidationen oder Isomerisierungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung und eines
25 Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt schematisch einen Querschnitt durch einen Reaktor mit erfindungsgemäßer Katalysatorpackung, wobei zwecks besserer Übersichtlichkeit, lediglich ein Viertel einer, den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden
30 Katalysatorlage dargestellt ist. In der Figur ist mit r der Reaktorinnenradius, mit x

- die Bandbreite des Gewebes oder Gestrickes und somit die Bandbreite des Pakets,
wie auch jedes Segments,
mit l_1 die halbe Länge des 2. Segmentpaares,
mit l_2 die halbe Länge des 3. Segmentpaares und
5 mit l_q die halbe Länge des mittig in jeden der zwei Randspalte einzusetzenden
Segments bezeichnet. T_1 bzw. T_2 bezeichnen die Punkte auf dem
Reaktorinnenkreis, in denen jeweils die Tangenten für die Schnitfführung zu legen
sind.

10 Ausführungsbeispiel:

- Ein zylindrischer Hydrierreaktor mit einem Reaktorinnendurchmesser von
1400 mm und einem Volumen von 4 m^3 wurde mit einer erfindungsgemäßen
Katalysatorpackung vollständig befüllt. Eine Lage bestand aus jeweils 5
15 Segmenten, zusätzlich aus die beiden Randspalte ausfüllende Segmente. Die
Bandbreite betrug 200 mm und die Höhe des Pakets 110 mm. Der Reaktor wurde
zur Selektiv-Hydrierung von MAPD Methylacetylen und Propadien im
Propenstrom eines Steamcrackers eingesetzt, bei einer Katalysatorbelastung von
30 t Propen/h. Die Gesamtlaufzeit betrug ca 1 Jahr. Dadurch wurde eine
20 Selektivität von weit über 95% sowie eine Verdreifachung der
Katalysatorstandzeit gegenüber einem herkömmlichen Hydrierreaktor, mit
Kugelschüttung der Katalysatorformkörper, erreicht.

BASF Aktiengesellschaft

09. Februar 2000
NAE 19980638 IB/HKE/els

5

Patentansprüche

1. Katalysatorpackung für einen Reaktor mit einer oder mehreren, den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lage(n) aus mehreren übereinandergelegten Schichten eines konfektionierten Gewebes oder
10 Gestrickes, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten senkrecht zur Hauptströmungsrichtung im Reaktor angeordnet sind und daß eine Lage aus mindestens drei Segmenten (S) gebildet ist.
2. Katalysatorpackung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils
15 aneinander angrenzende Segmente (S) gegeneinander um 180° verdreht sind.
3. Herstellungsverfahren für eine Katalysatorpackung nach Anspruch 1 oder 2, wonach ein konfektioniertes Gewebe oder Gestrick in Form eines Bandes durch Übereinanderlegen mehrerer Schichten desselben zu einem Paket
20 geformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Paket Segmente (S) abgeschnitten werden, die zu einer oder mehreren den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lage(n) zusammengesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils
25 übereinanderliegende Schichten in einem Paket gegeneinander um 180° verdreht sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnittführung zur Abtrennung der Segmente (S) aus dem Paket wie folgt
30 gelegt wird:

- 2 -

- a) ein erstes Segment (S) mit der Länge gleich dem doppelten Reaktorradius zum mittigen Einlegen in den Reaktorquerschnitt wird durch rechtwinklige Schnittführung abgetrennt,
- b) ein weiteres Segmentpaar mit der Länge $2 \cdot l_1$, wobei

5

$$l_1 = \sqrt{r^2 - x^2},$$

r = Reaktorinnenradius und x = Bandbreite des Pakets,

10

wird durch rechtwinklige Schnittführung abgetrennt und anschließend durch einen Schrägschnitt entlang der Tangenten an den Reaktorinnenkreis in einem Punkt T_1 , der von der Längsachse des ersten Segments (S) um x beabstandet ist, in jeweils zwei Segmente (S) geteilt, zum Einlegen beidseitig des ersten, mittigen Segments (S) und

15

- c) gegebenenfalls werden weitere Segmentpaare entsprechend der Schnittführung zu b) mit einer Länge $2 \cdot l_i$, mit i = natürliche Zahl, $i \geq 2$ abgetrennt, wobei

$$l_i = \sqrt{r^2 - i \cdot x^2}$$

20

und wobei der Punkt T_i , in dem die Tangente an den Reaktorinnenkreis gelegt wird, jeweils um i mal x von der Längsachse des ersten, mittigen Segments (S) beabstandet ist, und daß

25

- d) zur Ausfüllung der beiden Randspalte Segmente (S) analog zu a), b) und c) aus dem Paktet abgetrennt werden, jedoch zum Einlegen in einem Winkel von 90° verdreht zu den bereits eingelegten Segmenten (S).

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Band mit einer Breite von 50 bis 500 mm, bevorzugt von 100 bis 300 mm eingesetzt wird.

30

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß durch Übereinanderlegen des Bandes ein Paket mit einer Dicke von 40 bis 400 mm, bevorzugt von 100 bis 250 mm hergestellt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktor ein oder mehrere vorzugsweise miteinander und/oder der Reaktorinnenwand verbundene(r) Rost(e) zur Aufnahme der Lage(n) angeordnet ist (sind).
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Rost 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Lage(n) angeordnet ist (sind).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die in Reaktorlängsrichtung übereinander angeordneten Segmente (S) zweier
15 aufeinanderfolgender Lagen jeweils gegeneinander verdreht, insbesondere um einen Winkel von 45° verdreht, angeordnet sind.
11. Reaktor mit einer Katalysatorpackung, hergestellt nach einem der Ansprüche 3 bis 10.
- 20 12. Verwendung eines Reaktors nach Anspruch 11 für katalytische Reaktionen, insbesondere für Hydrierungen, Selektivhydrierungen, Selektivoxidationen oder Isomerisierungen.
- 25
- 30

BASF Aktiengesellschaft

09. Februar 2000
NAE19980638 IB/HKE/els

5

Zusammenfassung

Es wird eine Katalystorpackung sowie ein Herstellungsverfahren für eine Katalysatorpackung vorgeschlagen, wonach ein konfektioniertes Gewebe oder Gestrick in Form eines Bandes durch Übereinanderlegen mehrerer Schichten zu einem Paket geformt und aus dem Paket Segmente (S) abgeschnitten werden, die zu einer oder mehreren den Reaktorquerschnitt vollständig ausfüllenden Lage(n) zusammengesetzt werden. Ein Reaktor mit einer derartigen Katalysatorpackung eignet sich insbesondere für katalytische Reaktionen, vorzugsweise für Hydrierungen, Selektivhydrierungen, Selektivoxidationen oder Isomerisierungen.

15

(Fig. 1)

Fig. 1

